

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L9: Entry 8 of 9

File: EPAB

Sep 23, 1993

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4209029 A1

TITLE: Low-mol.wt. polyphenylene ether] moulding materials - contain PPE with min. 8000-30,000 impact modified polystyrene with specified particle size distribution, and opt. normal additives, etc. e.g. fire

Abstract Text (1):

Thermoplastic moulding materials (I) contain (A) 5-90 wt.% polyphenylene ether (PPE) with Mw 8000-30,000, (B) 5-94 wt.% impact-modified vinylaromatic polymer with rubber content 2-30 wt.%, in which the soft component has mean particle dia. 1.5-6.6 microns, with 15-95 wt.% of the particles having mean dia. 0.2-2 microns and 5-85 wt.% having mean dia. 4-7 microns, and (C) 0-60 wt.% normal additives and process aids. Pref. (C) is a fire retardant additive (1-30 wt.%) and/or a pigment (0.1-15 wt.%). (A) has Mw 12,000-25,000. In (B), 50-95 wt.% of the soft component has particle dia. 0.2-2 microns and 5-50 wt.% has dia. 4-7 microns. Pref. (A) is poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) (PPE) or a homologue thereof. (B) is impact-modified polystyrene (HIPS), prep'd. e.g. by polymerisation of styrene in the presence of polybutadiene, polyisoprene etc. Pref. fire retardant is Ph<sub>3</sub>PO, Ph<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mobil Antiblaze 19 (RTM), etc. USE/ADVANTAGE - Used for the prodn. of fibres, film and moulded prods. (claimed) Provides modified PPE moulding materials with good processing properties (no delamination, homogeneous pigmentation), balanced mechanical properties (esp. good multiaxial impact strength) and good stress cracking resistance.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 42 09 029 A 1**

(51) Int. Cl. 5:  
**C 08 L 71/12**  
C 08 L 51/04  
D 01 F 6/94  
D 01 F 6/42  
// (C08L 71/12,51:08)  
(C08L 51/04,25:00,  
55:02) (C08L 21/00,  
53:02,51:06) C08J  
5/00,5/18

**DE 42 09 029 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 42 09 029.6  
(22) Anmeldetag: 20. 3. 92  
(43) Offenlegungstag: 23. 9. 93

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Zeltner, Doris, Dr., 6725 Römerberg, DE; Seelert, Stefan, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Weiss, Robert, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

(54) Niedermolekulare Polyphenylenetherformmassen  
(57) Thermoplastische Formmassen, enthaltend  
A) 5-90 Gew.-% eines Polyphenylenethers mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 8000 bis 30000,  
B) 5-94 Gew.-% eines schlagzähmodifizierten vinylaromatischen Polymeren, dessen Kautschukgehalt 2 bis 30 Gew.-% beträgt und wobei 15-95 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$  und 5-85 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 4-7  $\mu\text{m}$  aufweisen, der mittlere Teilchendurchmesser der gesamten Weichkomponente von 1,5 bis 6,6  $\mu\text{m}$  beträgt,  
C) 0-60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

**DE 42 09 029 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5      A) 5–90 Gew.-% eines Polyphenylenethers mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 8000 bis 30 000,
- B) 5–94 Gew.-% eines schlagzäh modifizierten vinylaromatischen Polymeren, dessen Kautschukgehalt 2 bis 30 Gew.-% beträgt und wobei 15–95 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 2 µm und 5–85 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 4–7 µm aufweisen, der mittlere Teilchendurchmesser der gesamten Weichkomponente von 1,5 bis 6,6 µm beträgt,
- 10     C) 0–60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern und die aus den Formmassen erhältlichen Formkörper.

15     Aus der EP-A 48 401 sind Polyphenylenether üblichen Molekulargewichtes und schlagzähmodifizierte Vinylaromaten (HIPS) bekannt, in denen die HIPS-Komponente eine bimodale Teilchengrößeverteilung der Weichkomponente aufweist. Derartige Formmassen sind hinsichtlich der Spannungsrißbeständigkeit verbessерungswürdig.

20     Aus der DE-A 22 22 230 sind niedermolekulare Polyphenylenether in Mischung mit Styrolpolymerisaten bekannt, deren Weichkomponente monomodal aufgebaut ist. Die Spannungsrißbeständigkeit sowie die multiaxiale Schlagzähigkeit sind nicht zufriedenstellend.

Aus der DE-A 27 51 329 sind niedermolekulare Polyphenylenether bekannt, die zwingend HIPS und einen Blockkautschuk enthalten. Formkörper aus diesen Formmassen neigen zur Delaminierung bei der Verarbeitung.

25     Aus der EP-A 3 40 415 sind hochtemperaturbeständige elastomere Formmassen bekannt, in denen Blockkautschuke des Typs A(BA<sup>1</sup>)<sub>n</sub> zur Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit oligomere Polyphenylenether ( $M_w$  450 bis 5000) enthalten. Die mechanischen Eigenschaften derartiger Formmassen sind verbessерungswürdig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, die eine gute Verarbeitbarkeit (keine Delaminierung, gleichmäßiges Einfärben) und ausgewogene mechanische Eigenschaften in Kombination mit einer guten Spannungsrißbeständigkeit aufweisen.

30     Diese Aufgabe wird durch die eingangs definierten Formmassen gelöst.

Bevorzugte Massen dieser Art und ihre Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyphenylenether A) sind an sich bekannt. Die Polyphenylenether A) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 5 bis 90, bevorzugt 15 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% enthalten.

35     Es handelt sich um Verbindungen auf Basis von substituierten, insbesondere disubstituierten Polyphenylenethern, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Vorzugsweise werden in 2- und/oder 6-Stellung zum Sauerstoffatom substituierte Polyphenylenether verwendet. Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α-ständiges tertiarès Wasserstoffatom aufweisen, z. B. Methyl-,

40     Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkyreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxyreste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z. B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

45     Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen-ether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-stearyl-1,4-phenylenether), Poly-(2,6-dichlor-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen-ether), Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether).

55     Unter Polyphenylenethern im Sinne der Erfindung sollen auch solche verstanden werden, die mit Monomeren wie Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid modifiziert sind.

Derartige Polyphenylenether sind u. a. in der WO 87/00 540 beschrieben.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Polyphenylenether werden solche in den erfindungsgemäßen Formmassen eingesetzt, die ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 8000 bis 30 000, bevorzugt 12 000 bis 25 000 und insbesondere 15 000 bis 20 000 aufweisen.

60     Dies entspricht einer Grenzviskosität von 0,18 bis 0,45, bevorzugt von 0,25 bis 0,42 und insbesondere von 0,3 bis 0,4 dl/g, gemessen in Chloroform bei 25°C.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt im allgemeinen mittels Gelpermeationschromatographie (Shodex-Trennsäulen 0,8 × 50 cm des Typs A 803, A 804 und A 805 mit THF als Elutionsmittel bei Raumtemperatur). Die Lösung der PPE-Proben in THF erfolgt unter Druck bei 110°C, wobei 0,16 ml einer 0,25-gew.-%igen Lösung injiziert werden.

65     Die Detektion erfolgt im allgemeinen mit einem UV-Detektor. Die Eichung der Säulen wurde mit PPE-Proben durchgeführt, deren absolute Molekulargewichtsverteilungen durch eine GPC-Laser-Lichtstreuungskombi-

nation bestimmt wurde.

Die Komponente B) ist in den erfundungsgemäßen Formmassen in Mengen von 5 bis 94, bevorzugt 15 bis 80 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B) sowie gegebenenfalls C).

Die Komponente B) ist ein schlagzähmodifiziertes vinylaromaticisches Polymer, das vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich ist, dessen Kautschukgehalt 2 bis 30 Gew.-% beträgt und wobei 15–95 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 2 µm und 5–85 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 4–7 µm aufweisen und der mittlere Teilchendurchmesser der gesamten Weichkomponente 1,5–6,6 µm beträgt.

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol, α-Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von 100 bis 300 000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z. B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamide sowie deren N,N oder N-alkylsubstituierten Derivate mit 1–10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.

Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US-P 43 60 618, 44 05 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982), Seite 705 ff, beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273 ff, Verlag Chemie, Weinheim (1980), beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ( $M_w$ ) von 10 000 bis 300 000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Bei der Komponente B) handelt es sich vorzugsweise um schlagfest modifiziertes Polystyrol, dessen Kautschukgehalt im allgemeinen von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 15 Gew.-% beträgt.

Als Kautschuke werden die üblicherweise für die Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymerisaten gebräuchlichen natürlichen oder synthetischen Kautschuke eingesetzt. Geeignete Kautschuke im Sinne der Erfindung sind neben Naturkautschuk z. B. Polybutadien, Polyisopren und Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glastemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190(1), 16–34 (1963), unter –20°C besitzen.

Die meist angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung in Gegenwart eines Kautschuks, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 26 94 692 beschrieben ist, und Verfahren zur Massensuspensionspolymerisation, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift 28 62 906 beschrieben sind. Selbstverständlich sind auch andere Verfahren anwendbar, sofern die gewünschte Teilchengröße der Kautschukphase eingestellt wird.

Die mittlere Teilchengröße der gesamten Weichkomponente beträgt 1,5 bis 6,6 µm, bei einem Anteil von 95 bis 15 Gew.-% der Weichkomponente mit einer mittleren Teilchengröße von 0,2 bis 2 µm und 5 bis 85 Gew.-% mit einer mittleren Teilchengröße von 4 bis 7 µm. Besonders geeignet sind schlagzäh modifizierte Polymerisate, in denen die mittlere Teilchengröße der gesamten Weichkomponente 1,5 bis 4,8 µm beträgt und 95 bis 50 Gew.-% der Teilchen einen Teilchendurchmesser von 0,4 bis 1,9 µm und 5 bis 50 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser von 4 bis 6 µm aufweisen. Insbesondere eignen sich Polymerisate, bei denen 95 bis 80 Gew.-% der Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,0 bis 1,9 µm und 5 bis 20 Gew.-% der Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5,0 bis 6,0 µm und die gesamte Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 1,9 bis 3,7 µm aufweisen.

Die mittleren Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel) der dispersen Weichkomponenten-Phase wurde bestimmt durch Auszählen der zur gleichen Größenklasse (konst. Intervallbreite) gehörigen Teilchen aus elektronenmikroskopischen Dünnschichtaufnahmen. Mit den Volumina der Teilchen (3. Potenz des scheinbaren Durchmessers) innerhalb der Intervalle wird die Verteilungssummenkurve bestimmt. Beim 50%-Ordinatenwert kann auf der Abszisse der Äquivalentdurchmesser abgegriffen werden. Die angegebenen mittleren Durchmesser stellen dabei einen Mittelwert von mindestens 5000 Teilchen dar.

Die Herstellung der in den Formmassen enthaltenen schlagzäh modifizierten Styrolpolymerisaten kann nach beliebigen Verfahren erfolgen, sofern dafür gesorgt ist, daß die oben genannten Teilchengrößenverteilungen eintreten. Man kann aber auch schlagzäh modifizierte Styrolpolymerisate, deren Weichkomponente unterschiedliche Teilchengrößen haben, miteinander mischen. Die in den erfundungsgemäßen Formmassen enthaltenen Styrolpolymerisate können beispielsweise durch Mischen von Polymerisaten mit einer bestimmten Teilchengröße mit solchen Polymerisaten mit anderen Teilchengrößen erhalten werden. So kann man beispielsweise 90 Gew.-% eines Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 1,9 µm und 10 Gew.-% eines Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 6 µm verwenden.

Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Wegen näherer Einzelheiten sei hier auf die in der EP-A 48 401 beschriebenen Herstellverfahren verwiesen.

Als Komponente C) können die erfundungsgemäßen thermoplastischen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Der Anteil dieser Zusätze beträgt im allgemeinen nicht mehr als 60, insbesondere nicht mehr als 50 und ganz besonders nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C).

Als Zusatzstoffe seien Schlagzähmodifizier genannt, die in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-% enthalten sein können und welche verschieden von Komponente B) sind.

Geeignet sind übliche Kautschuke, z. B. Acrylatkautschuk und Polymerisate konjugierter Diene, wie Polybutadienkautschuk und Polysisoprenkautschuk. Die Dienpolymerisate können, in an sich bekannter Weise, teilweise oder vollständig hydriert sein. Außerdem kommen z. B. in Betracht: Acrylnitrilbutadienkautschuk, hydrierter Styrolbutadienkautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Polybutylen- und Polyoctenamerkautschuke, Ionomere, Blockcopolymere aus vinylaromatischen Monomeren mit Dienen wie Butadien oder Isopren (an sich bekannt aus EP-A 62 282) mit dem Aufbau M1M2-, M1M2M1M2-, M1M2M1- oder M1M2M1'- wobei diese Blockpolymerisate auch Segmente mit statistischer Verteilung enthalten können, sowie Stern-Block-Copolymerre. Als besonders geeignet haben sich Polymerisate konjugierter Diene wie Polybutadienkautschuk oder Polysisoprenkautschuk erwiesen. Derartige synthetische Kautschuke sind dem Fachmann geläufig und zusammenfassend in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Bd. 13, Seiten 595 bis 634, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1977, beschrieben.

Als Zusatzstoffe seien genannt Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente in üblichen Mengen. Weitere Zusatzstoffe sind Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Asbestfasern, Kohlenstoff-Fasern, aromatische Polyamidfasern und/oder Füllstoffe, Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calcinieretes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide.

Auch niedermolekulare oder hochmolekulare Polymere kommen als Zusatzstoffe in Betracht, wobei Polyethylenglykewachs als Gleitmittel besonders bevorzugt ist.

Als Komponente C) können die erfundungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 15, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% eines Pigmentes enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z. B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{P} = \text{bCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfundungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfundungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}, (\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid, Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. BenPigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78 ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfundungsgemäß eingesetzt werden.

Derartige Pigmente sind allgemein im Handel erhältlich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z. B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispergierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Ferner können Flammeschutzmittel C) in den erfundungsgemäßen Formmassen enthalten sein in Mengen von 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis C).

Bei der Komponente C) handelt es sich um organische und anorganische Phosphor enthaltende Verbindungen, in denen der Phosphor die Wertigkeitsstufe -3 bis +5 besitzt. Unter der Wertigkeitsstufe soll der Begriff "Oxidationsstufe" verstanden werden, wie er im Lehrbuch der Anorganischen Chemie von A.F. Holleman und E. Wiberg, Walter de Gruyter und Co. (1964, 57. bis 70. Auflage), Seite 166 bis 177, wiedergegeben ist. Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufen -3 bis +5 leiten sich von Phosphin (-3), Diphosphin (-2), Phosphinoxid (-1), elementarem Phosphor (+0), hypophosphoriger Säure (+1), phosphoriger Säure (+3), Hypodiphosphorsäure (+4) und Phosphorsäure (+5) ab.

Aus der großen Zahl von phosphorhaltigen Verbindungen seien nur einige Beispiele erwähnt.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Phosphin-Klasse, die die Wertigkeitsstufe -3 aufweisen, sind aromatische Phosphine, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin, Trinonylphosphin, Trinaphthylphosphin u. a. Besonders geeignet ist Triphenylphosphin.

Beispiele für Phosphorverbindungen der Diphosphinklasse, die die Wertigkeitsstufe -2 aufweisen, sind Tetraphenyldiphosphin, Tetranaphthyldiphosphin u. a. Besonders geeignet ist Tetranaphthyldiphosphin.

Phosphorverbindungen der Wertigkeitsstufe -1 leiten sich vom Phosphinoxid ab. Beispiele sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trinonylphosphinoxid, Trinaphthylphosphinoxid. Bevorzugt ist Triphenylphosphinoxid.

Phosphor der Wertigkeitsstufe ±0 ist der elementare Phosphor. In Frage kommen roter und schwarzer Phosphor. Bevorzugt ist roter Phosphor.

Phosphorverbindungen der "Oxidationsstufe" +1 sind z. B. Hypophosphite. Sie können Salzcharakter haben oder rein organischer Natur sein. Beispiele sind Calciumhypophosphit und Magnesiumhypophosphit, daneben auch Doppelhypophosphite oder komplexe Hypophosphite, oder organische Hypophosphite, wie Cellulosehypophosphitester, Ester der hypophosphorigen Säuren mit Diolen, wie z. B. von 1,10-Dodecylol. Auch substituierte Phosphinsäuren und deren Anhydride, wie z. B. Diphenylphosphinsäure, können eingesetzt werden. Auch

Melaminhypophosphit ist geeignet. Des weiteren kommen in Frage Diphenylphosphinsäure, Di-p-Tolylphosphinsäure, Di-Kresylphosphinsäureanhydrid. Es kommen aber auch Verbindungen wie Hydrochinon-, Ethylen-glykol-, Propylenglykol-bis(diphenylphosphinsäure)ester u. a. in Frage. Ferner sind geeignet Aryl(Aalkyl)phosphinsäureamide, wie z. B. Diphenylphosphinsäure-dimethylamid und Sulfonamidoaryl(alkyl)phosphinsäurederivate, wie z. B. p-Tolylsulfonamidophenylphosphinsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Hydrochinon- und Ethylen-glykolbis-(diphenylphosphinsäure)ester und das Bis(diphenylphosphin) des Hydrochinons.

Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +3 leiten sich von der phosphorigen Säure ab. Geeignet sind cyclische Phosphonate, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten. Ferner ist Phosphor der Wertigkeitsstufe +3 in Triaryl(alkyl)phosphiten, wie z. B. Triphenylphosphit, Tris(4-decylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder Phenylidendecylphosphit u. a. enthalten. Es kommen aber auch Diphosphite, wie z. B. Propylenglykol-1,2-bis(diphosphit) oder cyclische Phosphite, die sich vom Pentaerythrit, Neopentylglykol oder Brenzkatechin ableiten, in Frage.

Besonders bevorzugt werden Methylneopentylphosphonat (Methanphosphonsäuremethylester) und -phosphit sowie Dimethylpentaerythritdiphosphonat und -phosphit.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +4 kommen vor allem Hypodiphosphate, wie z. B. Tetraphenylhypodiphosphat oder Bis(neopentyl)hypodiphosphat in Betracht.

Als Phosphorverbindungen der Oxidationsstufe +5 kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis(3,5,5-trimethylhexyl)phosphat, Ethyldiphenylphosphat, 2-Ethylhexyl(tolyl)phosphat, Diphenylhydrogenphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-p-tolylphosphat, Tritolylphosphat, Bis(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Di(nonyl)phenylphosphat, Phenylmethylhydrogenphosphat, Di(dodecyl)-p-tolylphosphat, p-Tolyl-bis(2,5,5-trimethylhexyl)phosphat oder 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jeder Rest ein Aryloxi-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist Triphenylphosphat.

Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenyl-pentaerythritdiphosphat und Phenylneopentylphosphat.

Außer den oben angeführten niedermolekularen Phosphorverbindungen kommen noch oligomere und polymere Phosphorverbindungen in Frage.

Solche polymeren, halogenfreien organischen Phosphorverbindungen mit Phosphor in der Polymerkette entstehen beispielsweise bei der Herstellung von pentacyclischen, ungesättigten Phosphindihalogeniden, wie es beispielsweise in der DE-A 20 36 173 beschrieben ist. Das Molekulargewicht gemessen durch Dampfdruckosmometrie in Dimethylformamid, der Polyphospholinoxide soll im Bereich von 500 bis 7000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2000 liegen.

Der Phosphor besitzt hierbei die Oxidationsstufe -1.

Ferner können anorganische Koordinationspolymere von Aryl(Aalkyl)-phosphinsäuren wie z. B. Poly- $\beta$ -natrium(I)-methylphenylphosphinat eingesetzt werden. Ihre Herstellung wird in DE-A 31 40 520 angegeben. Der Phosphor besitzt die Oxidationszahl +1.

Weiterhin können solche halogenfreien polymeren Phosphorverbindungen durch die Reaktion eines Phosphonsäurechlorids, wie z. B. Phenyl-, Methyl-, Propyl-, Styryl- und Vinylphosphonsäuredichlorid mit bifunktionellen Phenolen, wie z. B. Hydrochinon, Resorcin, 2,3,5-Trimethylhydrochinon, Bisphenol-A, Tetramethyl-bisphenol-A oder entstehen.

Weitere halogenfreie polymere Phosphorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten sein können, werden durch Reaktion von Phosphoroxidtrichlorid oder Phosphorsäureesterdichloriden mit einem Gemisch aus mono-, bi- und trifunktionellen Phenolen und anderen Hydroxylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt (vgl. Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Ferner können polymere Phosphonate durch Umesterungsreaktionen von Phosphonsäureestern mit bifunktionellen Phenolen (vgl. DE-A 29 25 208) oder durch Reaktionen von Phosphonsäureestern mit Diaminen oder Diamiden oder Hydraziden (vgl. US-PS 44 03 075) hergestellt werden. In Frage kommt aber auch das an organische Poly(ammoniumphosphat).

Es können auch oligomere Pentaerythritphosphite, -phosphate und -phosphonate gemäß EP-B 8 486, z. B. Mobil Antiblaze® 19 (eingetragenes Warenzeichen der Firma Mobil Oil) verwendet werden.

Ganz besonders bevorzugt zum Einsatz gelangen Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphat, Hydrochinon-bis-(diphenylphosphinsäure)ester und Methylneopentylphosphat (Methanphosphonsäureneopentylester) sowie Mobil Antiblaze 19, wobei diese Verbindungen allein oder in beliebigen Mischungsverhältnissen zugesetzt werden können.

Über Art und Menge dieser Zusatzstoffe lassen sich die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in weitem Maße steuern.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 320°C in üblichen Mischanordnungen, wie z. B. Knetern, Banbury-mischern und Einschneckenextrudern, vorzugsweise mit einem Zweischneckenextruder. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt sein oder es können auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen lassen sich problemlos z. B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper mit guter Spannungsrißbeständigkeit herstellen, die insbesondere eine gute multiaxiale Schlagzähigkeit bei insgesamt guten mechanischen Eigenschaften aufweisen. Eingefärbte Formteile zeichnen sich durch eine gute Oberfläche und gleichmäßige Farbtiefe aus.

Infolge dieses Eigenschaftsspektrums eignen sich die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbaren Formkörper besonders für die Herstellung von Folien und Halbzeug im Spritzgußverfahren sowie Tiefzieh-

oder Blasverfahren.

Beispiele

5 Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A)

10 A(1): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) von 16 000.  
A(2): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) von 24 000.  
A(3): Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) von 40 000 (zum Vergleich).

15 Komponente B)

B(1): Schlagfestes Polystyrol KR 2756 der BASF AG mit 9 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) 1,9  $\mu\text{m}$ .  
B(2): Schlagfestes Polystyrol KR 2710 der BASF AG mit 7,9 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) 5,5  $\mu\text{m}$ . (Zelleteilchenmorphologie).  
B(3): Schlagfestes Polystyrol KR 2797 der BASF AG mit 13 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) 2  $\mu\text{m}$ .  
B(4): Schlagfestes Polystyrol KR 2794 der BASF AG mit 12 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) 0,6  $\mu\text{m}$ .

25 Komponente C

Kautschuke

30 C(1): Styrol-hydriertes Butadien-Styrol Dreiblockcopolymeres mit einer Brookfield Viskosität von 1500 und einem Styrolgehalt von 29 Gew.-% (Kraton® G 1650 der Firma Shell AG).  
C(2): Styrol-Butadien-Styrol Dreiblockcopolymer mit einem Styrolgehalt von 31 Gew.-% (Cariflex® TR 1101 der Firma Shell AG).  
C(3): Ein mit Styrol gepropfster EPDM-Kautschuk (Styrolgehalt: 30 Gew.-%; Exxelor® VAX 1-0241 der Firma Exxon).

Pigmente

40 C(4): Ruß mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 16  $\mu\text{m}$  und einer spezifischen Oberfläche von 220  $\text{m}^2/\text{g}$  (Monarch® 880 C.I.: Pig. black 7/77266 der Firma Cabot Corporation, US).  
C(5): (PalioGen® Rot K 3580 der BASF AG; C.I.: pig. red 149/71137).  
C(6): Titandioxid (Rutil-Typ mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,28  $\mu\text{m}$  (Kronos® CL 220 der Firma Bayer AG)).

45 Flammeschutzmittel

C(7): Triphenylphosphinoxid.  
C(8): Triphenylphosphat.

50 Herstellung der Formmassen

Die Komponente A) bis C) wurden auf einem Zweischnellenextruder bei 280°C konfektioniert, durch ein Wasserbad geleitet und granuliert. Das getrocknete Granulat wurde auf einer Spritzgußmaschine bei 280°C zu Normprüfkörpern verarbeitet.

55 Es wurden folgende Messungen durchgeführt:

MVI bei 250°C und 21,6 kg Belastung nach DIN 53 735

Kerbschlagzähigkeit  $a_k$  nach DIN 53 453

Durchstoßarbeit  $W_{ges}$  DIN 53 443

Die Spannungsrißbeständigkeit wurde durch das Stifteindrückverfahren analog DIN 53 449 T1 (ISO 4600) bestimmt.

60 Die verwendeten Rundstifte hatten einen Durchmesser von 3,20 mm. Die Probekörper wurden 24 h bei 23°C in einem Gemisch aus 95% Methylethylketon und 5% Aceton gelagert.

Unter diesen Versuchsbedingungen zeigten alle Probekörper Spannungsrisse. Als Maß für die Schädigung der Prüfkörper durch Spannungsrißbildung wurde die Schlagzähigkeit (DIN 53 453, IS 179) der Probekörper nach der Medieneinwirkung herangezogen.

65 Die Beurteilung der Delaminierung erfolgte anhand des Bruchbildes von Rundscheiben beim Durchstoßtest, sowie an Formteilen, wobei die Schichtenbildung anhand eines Rautenschnitts überprüft wurde.

Die Farbtiefe der Oberfläche und die Einfärbbarkeit wurden nach folgendem Test beurteilt:

# DE 42 09 029 A1

Die jeweiligen Formmassen wurden im Spritzgußverfahren zu Rundscheiben verarbeitet. Die Farbtiefe und Brillanz der Oberfläche wurde von 5 Testpersonen nach dem Schulnotensystem bewertet. Aus den Einzelbewertungen wurde der Mittelwert ermittelt.

Die Flammeschutzprüfung erfolgte im vertikalen Brandschutztest an 1,6-mm-Teststäbchen nach den Vorschriften der Underwriter Laboratories zwecks Einordnung in eine der Brandklassen UL 94 VE-0, UL 94 VE-1 oder UL 94 VE-2. 5

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen zu entnehmen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Tabelle 1:

Beispiel	Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-%]						Kautschukgehalt, bezogen auf (B) [%]
	A(1)	Komponente A A(2)	A(3)	Komponente B B(1)	B(2)	B(3)	
1	60			30	10		-
2		60		30	10		-
3*			60	30	10		-
4*	70					27	3
5	70			15		12	3
6*	70			27			12
7*		80		20			10.33
8		80		10	10		
9*		80			20		9
10		50			3	42	
11*		50			45		8.45
12*		50				45	7.9
							12.43
							7.9
							13

\*) zum Vergleich

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Anteil der Teilchen 0,2 - 2 $\mu\text{m}$ [%]	Anteil der Teilchen 4 - 7 $\mu\text{m}$ [%]	(d <sub>50</sub> ) gesamte Weichkomponente [ $\mu\text{m}$ ]	MVI [ml/10 min]	W <sub>ges</sub> [Nm]	ak Kerbschlagzähigkeit an [kJ/m <sup>2</sup> ] nach Lösungsmitteleinwirkung
1	75	25	3,6	69	57	8,7
2	75	25	3,6	55	62	10,3
3*	75	25	3,6	39	35	6,2
						9,2
4*	100	0	0,6	80	27	7,3
5	44,4	55,6	4,52	82	40	8,5
6*	0	100	5,5	79	32	5,2
						5,9
7*	100	0	1,9	40	41	9,4
8	50	50	4,4	40	51	12,2
9*	0	100	5,5	31	39	8,9
						6,2
10	93,3	6,7	2,7	73	55	12,7
11*	0	100	5,5	74	43	9,3
12*	100	0	2,0	72	49	10,1
						4,5

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 2 Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-%]

Bsp.	Komponente A			Komponente B			Komponente C			Kautschukgehalt, bez. auf (B)	Anteil der Teilchen [%] 0,2 - 2 µm					
	A(1)	A(2)	A(3)	B(1)	B(2)	B(3)	B(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)			
1.3	45			30	10			10		5				8,7	75	
1.4		45		30	10			10		5				8,7	75	
1.5*		45		30	10			10		5				8,7	75	
1.6		47		10	33			10						5	11,8	76,7
1.7*		47		10	33			10						5	11,8	76,7
1.8	42			36	8				12		2			8,8	81,8	
1.9*		42		36	8				12		2			8,8	81,8	
2.0		40		5	35			15		5				12,4	87,5	
2.1*		40			40			15		5				13	100	
2.2*		45,5		4,5				32	9					9	11,5	87,7
2.3*		50		5				35	10					11,5	87,5	
2.4		45,5			4,5			32	9					9	11,5	87,7
2.5		50			5			35	10					11,5	87,5	
2.6*	69							20	8					3	12	100
2.7	69				4			16	8					3	11,2	80

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.	Anteil d. Teilchen 4 - 7 $\mu\text{m}$ [%]	( $d_{50}$ ) gesamte Weichkomponente [ $\mu\text{m}$ ]	$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	nach Lösungs- mitteleinwirkung $a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	Delaminie- rung
13	25	3,6	11	8	gering
14	25	3,6	15	12	gering
15*	25	3,6	22	10	stark
16	23,3	3,6	16,3	13,5	gering
17*	23,3	3,6	21,9	11,2	mittel
18	18,2	3,3	17,8	11,3	gering
19*	18,2	3,3	16,5	9,3	mittel
20	12,5	3,0	23,2	12,7	gering
21*	0	2,0	19,4	9,8	stark
22*	12,3	2,7	15,0	7,8	mittel
23*	12,5	2,8	17,3	8,3	mittel
24	12,3	2,7	15,0	8,8	gering
25	12,5	2,8	16,5	9,2	gering
26*	0	0,6	13,6	7,2	mittel
27	20	3,2	17,9	9,8	gering

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Bsp.	Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-%]						Kautschukgehalt, bezogen auf (B)	Anteil der Teilchen 0,2 - 2 µm [%]					
	A(1)	A(2)	A(3)	B(1)	B(2)	B(3)	C(1)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	[%]
28		29,9		65,7	3,99			0,5			8,9		94,3
29	29,9			65,7	3,99			0,5			8,9		94,3
30*	29,9				69,7			0,5			13		100
31	39,3			42,7	3,4		2,7			3,4	4,3	4,3	92,6
32	39,3			42,7	3,4		2,7			3,4	4,3	4,3	92,6
33*	39,3	42,7	3,4			2,7			3,4	4,3	4,3	4,3	92,6
34	66,7		20,4	1,8			1,8	0,4		4,4	4,4	4,4	91,9
35*	66,7				22,2	1,8	0,4			4,4	4,4	13	100
36	64,7		19,8	1,7			1,8			3,3	4,4	4,4	91,7
37*	64,7					21,6	1,8			3,3	4,4	4,4	100

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Bsp.	Anteil d. Teilchen 4 - 7 µm [%]	(d <sub>50</sub> ) gesamte Weichkomponente [µm]	Delaminierung am Fertigteil	Beurteilung des Farbeindrucks (Durchschnittswert)	Bewertung nach UL-94 (1,6 mm)
28	5,7	2,52	gering	1,2	5
29	5,7	2,52	gering	1,3	10
30*	0	2,0	gering	2,8	15
31	7,4	2,65	gering	1,2	20
32	7,4	2,65	gering	1,4	25
33*	7,4	2,65	stark	3,1	30
34	8,1	2,70	gering	1,4	35
35*	0	2,0	mittel	2,9	40
36	8,3	2,72	gering	1,3	45
37*	0	2,0	mittel	2,7	50
				v2	55
					60

## Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 5–90 Gew.-% eines Polyphenylenethers mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 8000 bis 65 30 000,

B) 5–94 Gew.-% eines schlagzäh modifizierten vinylaromatischen Polymeren, dessen Kautschukgehalt 2 bis 30 Gew.-% beträgt und wobei 15–95 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen

# DE 42 09 029 A1

mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 2 µm und 5—85 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente einen mittleren Teilchendurchmesser von 4—7 µm aufweisen, der mittlere Teilchendurchmesser der gesamten Weichkomponente von 1,5 bis 6,6 µm beträgt,  
C) 0—60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel.

- 5      2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend  
      5—90 Gew.-% A)  
      5—94 Gew.-% B)  
      1—30 Gew.-% eines Flammeschutzmittels C).
- 10     3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend  
      5—90 Gew.-% A)  
      5—94 Gew.-% B)  
      0,1—15 Gew.-% eines Pigmentes C).
- 15     4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente A) ein mittleres Molekulargewicht von 12 000 bis 25 000 aufweist.
- 20     5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Komponente B) aus 50—95 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 bis 2 µm und 5—50 Gew.-% der Teilchen der Weichkomponente mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4—7 µm aufgebaut ist.
- 25     6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 30     7. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

25

30

35

40

45

50

55

60

65